



特許

## 特許願

昭和 49 年 11 月 20 日

特許庁長官 藤田英雄 殿

## 1. 発明の名称

キンケイサイ カウタウ フル  
金属材で補強されたゴム物品

## 2. 発明者

エシタマグニズ・マツカネ  
東京都西多摩郡高尾町高根 652-25  
カツ  
川 口 保 美

(ほか 3 名)

## 3. 特許出願人

東京都中央区京橋 1 丁目 1 番地ノ 1  
(827) ブリヂストンタイヤ株式会社

代表者 東本重雄

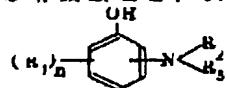
## 4. 代理人

出所 東京相生代田区相生町 3 丁目 2 番 4 号  
郵便番号 100  
花山ビルディング 7 階 電話 (591) 2241番 (代表)  
(5925) 氏名 井理士 杉村 晓秀方式  
特許

## 明細書

## 1. 発明の名称 金属材で補強されたゴム物品

## 2. 特許請求の範囲

ゴム 100 重量部に対して 0.1 ～ 10.0 重量部の  
重金属の有機酸塩と、次の二式

(式中の R<sub>1</sub> は水素、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、  
不飽和アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、アミノ基又はジ換アミノ基、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> は水素、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、不饱和アルキル基、アリール基又はシクロアルキル基、n は 0 ～ 3 の整数を示す)

で挿入される 0.1 ～ 10.0 重量部のアミノフェノール化合物とを配合したゴム組成物を金属材と加硫接着してなる金属材で補強されたゴム物品。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明はゴムの劣化を防止することなく金属材と高強度な接着で加硫接着して補強されたゴム入り

⑯ 日本国特許庁

## 公開特許公報

⑪特開昭 51-58482

⑬公開日 昭51. (1976) 5.21

⑭特願昭 4P-100426

⑮出願日 昭49. (1974) 11. 20

審査請求 有 (全 4 頁)

序内整理番号

712P 47

⑯日本分類

2A9B/4

⑮Int.CI:

B32B 24/041  
B32B 15/06

タイヤ、ベルト、ホース等のゴム物品に用するものである。

従来、金属材で補強されたゴム物品は金属材とゴムとの接着がゴム物品の性能、寿命に大きな影響を与えるため、様々な接着方法が検討されている。

ゴムに重金属の有機酸塩を配合し金属材を補強材として加硫接着したゴム物品は金属材とゴムとの間に非常に高い接着力が得られるため好ましいものであったが、重金属の有機酸塩を含有するゴム組成物が未加硫時および加硫接着時に著しいゴム劣化を引き起こしゴム物品の性能、寿命を低下させた。特に、未加硫時高湿高温条件下ではゴム分子の酸化脱離率が高く、未加硫時のゴム特性を低下させるのみならず、加硫接着して長期間経過した後の接着力およびゴム特性の低下を促進させたため、ゴム物品を製造する前未加硫ゴムを形成することができます、取扱いに困難を伴した。

ゴム劣化を防止するため重金属の有機酸塩と共にフェニル-ナノチルアミン水の硬化防止剤を配合

したゴム組成物を用いると、未加硫時のゴムの劣化を抑制するが、重金属の有機酸塩半胱酸配合のゴム組成物と比較して金属材との接着力が低下した。

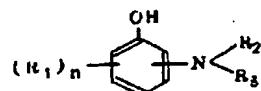
最近、重金属の有機酸塩のはかにシリカ又はレゾルシン-ヘキサメチレンシリカ混合物を添加してゴム劣化を防止することが試みられているが、何れも金属材と加硫接着した後のゴムの劣化を防止するもので、未加硫時のゴムの劣化防止は解決されていない。

本発明は上記の問題を解消するもので、未加硫時及び加硫接着後のゴムの劣化を防止して金属材と向度な接着を維持する並焼付て焼結されたゴム物品を提供するものである。

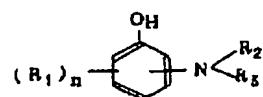
本発明者等は特に未加硫時のゴムの劣化が加硫接着後のゴム物品の性能、寿命に大きな因縁を有することに着目し、重金属イオンによるゴム分子鎖切断を防止する配合を見出した。すなわち、本発明はゴム 100 部量部に対して 0.1 ~ 10.0 部量部の重金属の有機酸塩と、次の式

材との間に良好な接着力を付与し、また加硫接着後のゴム物性を低下させないことからゴム 100 部量部に対して 0.1 ~ 10.0 部量部、好ましくは 1.0 ~ 7.0 部量部で配合する。

アミノフェノール化合物は次の式



(式中の R<sub>1</sub> は水素、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、不饱和アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、アミノ基又は置換アミノ基、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> は水素、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、不饱和アルキル基、アリール基又はシクロアルキル基、ロは 0 ~ 3 の整数を示す) で表わされ、ロが 2, 3 のときは R<sub>1</sub> の構造は同一のものでも異なるものでもなく、例えば 4-アミノフェノール、3-メチル-4-アミノフェノール、4-メチル-3-アミノフェノール、4-イソプロピル-3-メチル-6-アミノフェノール、2-シクロヘキシル-4-アミノフェノール、N,N-ジメチル-4-アミノフェノール。



(式中の H<sub>1</sub> は水素、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、不饱和アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、アミノ基又は置換アミノ基、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> は水素、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、不饱和アルキル基、アリール基又はシクロアルキル基、ロは 0 ~ 3 の整数を示す) で表わされる 0.1 ~ 5.0 部量部のアミノフェノール化合物とを配合したゴム組成物を金属材と加硫接着してなる並焼付て焼結されたゴム物品である。

本発明に用いるゴム組成物とはゴムに重金属の有機酸塩と、アミノフェノール化合物とを配合したものである。

重金属の有機酸塩はコバルト、銅、鉛等の金属のナフテン酸、オクテニ酸、酢酸、ステアリン酸等有機酸の塩で、例えばナフテン酸銅、オクテニ酸銅、オクテニ酸鉛、オクテニ酸コバルト、酢酸コバルト、ステアリン酸銅等があり、ゴムと並焼

2. 4-ジアミノフェノール等がある。アミノフェノール化合物は未加硫ゴムに対する重金属の有機酸塩の効きを和らげ、また加硫接着後のゴム物性を低下させないことからゴム 100 部量部に対して 0.1 ~ 10.0 部量部、好ましくは 0.5 ~ 3.0 部量部で配合する。

最も好ましい重金属の有機酸塩とアミノフェノール化合物との配合は有機酸コバルトと 4-アミノフェノールである。

ゴムは汎用の大然ゴムや合成ゴムを使用することができる、合成ゴムとしては例えばポリブタジエン、ステレン-ブタジエン共重合体、ポリイソブレン、イソブレン-イソブチレン共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、ポリクロロブレン、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体等が含まれる。

また本発明のゴム組成物はゴム物品の機械特性向上してゴムを強化し、カーボンブラック、イオウ、加硫促進剤等の汎用ゴム配合剤を添加して用いる。

本発明に用いる金属材とは真鍮、青銅、亜鉛のコード、板およびこれら金属を被覆したコード、板等である。

上述した如くゴム物性の低下を防ぎ、金属材とゴムとの間に良好な接着力が得られるので、本発明は金属材によるゴムに対する強度効果が充分に發揮され、空気入りタイヤの輪台走行距離、高速耐久性の向上の如く製品寿命を著しく改善したゴム物品を提供する。

以下本発明を実施例によつて具体的に説明する。

実施例 1

本例においては、天然ゴムに真鍮の有機酸塩としてオクテン酸コバルト、アミノフェノール化合物として4-アミノフェノール、N,N-ジメチル-4-アミノフェノールを配合したゴム片に金属材として真鍮メッシュステールコード(コード構造:  $1 \times 3 \times 0.20 \text{ mm} + 6 \times 0.38 \text{ mm}$ )を被覆した試験片を作り、 $25^{\circ}\pm 2^{\circ}\text{C}$ 、 $40 \pm 5\%$ RHの雰囲気中に放置した後、加熱接着した。

比較のため、アミノフェノール化合物を添加し、

なかつたもの、アミノフェノール化合物のかわりに従来用いられたアミノケトン系老化防止剤のトリメチルジヒドロキノリン・芳香族オキアミン老化防止剤のN-フェニル-2-ナフテルアミンを配合したゴム片による試験片を同様に作成し、加熱接着した。

各試験片について下記の方法で加熱ゴム引張強力、接着力を測定し、結果を次の表1表に示す。

(1) 加熱ゴム引張強力：加熱ゴム引張試験 JISK-6501

(試験片タングル3号型)に従つて測定した。値が小さい程ゴム劣化がすすんだことを示す。

(2) 接着力：厚さ4mmの未加熱ゴムシートの表面にコードを平行に埋込み加熱した後、剥離角度 $180^{\circ}$ 剥離速度 $50 \text{ mm/min}$ でコードを剥離するに要する力を測定する剥離試験法によつた。

表 1 表

試験番号 ゴム配合物 (重複部)	1 (未添加)	2 (本実験)	3 (比較例)	4 (従来例)	5 (従来例)
天然ゴム	100	100	100	100	100
カーボンプラック	50	50	50	50	50
遷移金属	10	10	10	10	10
イオウ	4	4	4	4	4
加熱促進剤	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
オクテン酸コバルト	3	3	3	3	3
4-アミノフェノール	2	—	—	—	—
N,N-ジメチル-4-アミノフェノール	—	2	—	—	—
トリメチルジヒドロキノリン	—	—	—	2	—
N-フェニル-2-ナフテルアミン	—	—	—	—	2
<u>測定結果</u>					
<u>加熱ゴム引張強力(kg/cm²)</u>					
未加熱時	0(日)	222	224	227	220
放置日数	50	224	219	98	103
	100	197	189	66	72
<u>接着力(kg/cord)</u>					
未加熱時	0(日)	8.0	7.9	8.3	8.0
放置日数	50	7.1	6.8	4.2	4.9
	100	6.3	4.6	3.1	2.5

本発明のゴム物品はアミノフェノール化合物を添加しない比較例およびアミノフェノール化合物のかわりに従々の老化防止剤を配合した従来例に比較して未加熱時のゴムの劣化を防止し、常に高い接着力を維持することを示す。

実施例 2

ゴムとして天然ゴムとポリブタジエンゴムとの混台物、真鍮の有機酸塩としてナフテン酸鈉、アミノフェノール化合物として2,4-ジアミノフェノールを用いたゴム片を実施例1と同様に試験し、結果を次の表2掲げ示す。

## 考 2 表

試験番号 ゴム種類	6 (本発明)	7 (本発明)	8 (比較)
天然ゴム	80	80	80
ポリブタジエンゴム	20	20	20
カーボンプラック	50	50	50
炭素	10	10	10
イオウ	4	4	4
加硫促進剤	0.55	0.55	0.55
ナフチン酸銅	5	5	5
4-アミノフェノール	/	-	-
2,4-ジアミノフェノール	-	/	-
<b>測定結果</b>			
加硫ゴム抗張力 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )			
未加硫時	0 (H)	207	219
成形日数	100	191	202
抗滑力 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )			
未加硫時	0 (H)	7.8	8.2
成形日数	100	4.9	5.7

実施例 1 と同様な結果が得られた。

## 5. 添附書類の目録

- (1) 明細書 3 頁
- (2) 図面 1 頁
- (3) 説明書副本 1 頁
- (4) 委任状 1 頁
- (5) 出願審査請求書 3 頁

特開昭51-58482(4)

## 6. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

## (1) 発明者

山口県下関市長府町印内 1601  
ヒノデタカオ  
日出孝道

東京都小平市小川東町 2800-1  
トバタケル  
島男正

ヒガシムクマシオンタマ  
東京都東村山市風多町 2-2-1  
新山速雄

## (2) 代理人

因 所 〒100 東京都千代田区霞が関3丁目2番4号  
霞山ビルディング7階 電話(581)2241番(代表)

(7205) 氏名 弁理士 杉村興作

## 手 線 捕 正 書

昭和 51 年 1 月 2 日

特許庁 普通審査課 殿

## 1. 事件の表示

昭和 51 年 特許第 138666 号

## 2. 発明の名称

金属材で補強されたゴム物品

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

(527) ブリヂストンタイヤ株式会社

## 4. 代理人

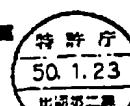
1. 明細書第 3 頁第 2 行の「ヘキサメチレン」を  
「ヘキサメチレンテトラミン」に訂正し、同頁  
第 8 行の「止するもので、」の後に「重金属に  
よる」を加入し、同頁第 11 行の「0.5」を「0.1」  
に訂正する。

2. 同第 4 頁第 9 行の「5.0」を「10.0」に訂正  
する。

代理人弁理士 杉村興作  
外 1 名

## 5.

## 6. 補正の対象 明細書の発明の詳細を説明の箇



## 7. 補正の内容 (別紙の通り)